

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/016376 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/79**, (74) **Anwalt: FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).  
C09D 175/04, C08J 3/24
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/08985** (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
10. August 2002 (10.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 40 156.6 16. August 2001 (16.08.2001) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): RINK, Heinz-Peter** [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, 48163 Münster (DE). **BAUMGART, Hubert** [DE/DE]; Am Dornbusch 44 A, 48163 Münster (DE). **CONRING, Uwe** [DE/DE]; Daldrufer Str. 47, 48249 Dülmen (DE).
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** COATING MATERIALS THAT CAN BE CURED THERMALLY AND BY ACTINIC RADIATION, AND THE USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE BESCHICHTUNGSSTOFFE UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to coating materials that can be cured thermally and by actinic radiation and that comprise (A) at least one binder, selected from the group including the random, alternating and block, linear, branched and comb polyaddition resins and polycondensation resins that can be cured thermally or thermally and by actinic radiation, and (co) polymers of olefinically unsaturated monomers, and (B) 0.2 to 20 % by weight, based on the solid content of the coating material, of at least one polyisocyanate that is devoid of blocking agents and that is blocked by the internal formation of uretdione groups up to a breakdown temperature of at least 160 °C. The invention also relates to the use of the inventive coating materials for producing single-layer and multi-layer clear coats and color- or effect-producing multi-layer coatings or as adhesives and sealing materials.

(57) **Zusammenfassung:** Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, enthaltend (A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co) Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren; und (B) 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Polyisocyanats, das von Blockierungsmitteln frei ist, durch interne Uretdiongruppenbildung bis zu einer Rückspaltemperatur von mindestens 160 °C blockiert ist; und ihre Verwendung für die Herstellung ein- und mehrschichtiger Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

WO 03/016376 A1

## **Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, thermisch und mit aktinischer  
5 Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe für die Herstellung ein- und mehrschichtiger Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebender Lackierungen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die  
10 Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe als Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Klebschichten und Dichtungen.

Farb- und/oder effektgebende Lackierungen von  
15 Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen heute vorzugsweise aus mehreren Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene  
20 Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht. Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korosionsschutz des Blechs. Sie wird von der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet. Die Füllerlackierung  
25 dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewähren aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagbeständigkeit. Gegebenenfalls kann die Füllerlackierung noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtons der Lackierung dienen. Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die optischen Effekte bei. Die Klarlackierung  
30 dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung.

Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, „Automobillacke“ verwiesen.

5 Im folgenden werden diese mehrschichtigen Lackierungen als farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen bezeichnet.

Nutzfahrzeuge werden wegen ihrer Größe und weil sie fast immer nachträglich mit Logos, Beschriftungen, Farbfeldern und/oder Bildern

10 versehen werden, häufig nur mit einer pigmentierten Beschichtung, einer sogenannten Unidecklackierung, versehen.

Neuerdings werden insbesondere die Klarlackierungen aus Klarlacken hergestellt, die thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter

15 aktinischer Strahlung ist hier und im folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die kombinierte Härtung durch Hitze und aktinische Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure

20 bezeichnet.

Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, insbesondere Dual-Cure-Klarlacke, weisen den wesentlichen Vorteil auf, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien,

25 Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die

30 in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen auch nicht mehr leicht durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt, was

beispielsweise in der Linie beim Einbau weiterer Bestandteile von Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien eintreten kann.

Andererseits kann die Härtung mit aktinischer Strahlung eine  
5 unvollständige thermische Härtung kompensieren, wenn beispielsweise die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe wegen der Temperaturempfindlichkeit der beschichtete Substrate nicht auf die für den raschen Ablauf der thermischen Vernetzungsreaktionen notwendigen Temperaturen erhitzt werden dürfen.

10

Die Reparaturlackierung oder Doppellackierung dieser hochwertigen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen stellt höchste Anforderungen an die Reparaturlacke und die Reparaturlackierverfahren. Dies ist insbesondere der Fall bei der Reparaturlackierung von lackierten  
15 Karosserien in der Linie, bei der die Original- oder Erstlackierung (OEM) großflächig oder insgesamt überlackiert werden muß (Doppellackierung). Dabei dürfen die Farbtöne und/oder die optischen Effekte in der Reparaturlackierung nicht von denen der Erstlackierung abweichen. Außerdem muß die Reparaturlackierung fest auf der Originallackierung  
20 haften.

Werden jedoch die Originallackierungen unter Verwendung der technologisch besonders vorteilhaften Dual-Cure-Klarlacke hergestellt, ergeben sich Haftungsprobleme, die auf die besonders hohe  
25 Vernetzungsdichte der strahlengehärteten Systeme zurückzuführen sind. Eine gute Haftung kann in diesen Fällen nur durch eine physikalische Behandlung, beispielsweise eine Behandlung mit Ultraschall und/oder Wärme, eine mechanische Behandlung, beispielsweise durch Schleifen, Polieren und/oder Schwabbeln, und/oder eine chemische Behandlung,  
30 beispielsweise durch Anätzung mit geeigneten Chemikalien, wie Säuren oder Basen, und/oder durch Beflammen, erzielt werden. Diese

Maßnahmen mögen bei der kleinflächigen Reparaturlackierung noch zu vertreten sein, im großtechnischen Maßstab verbieten sie sich praktisch von selbst, weil sie in diesem Rahmen zu zeit- und energieaufwendig und häufig sicherheitstechnisch bedenklich sind. Werden die Maßnahmen aber  
5 nicht getroffen, neigen die Doppellackierungen und Reparaturlackierungen bei dem Aufbau

- Basislackierung (Original) / Klarlackierung (Original) /  
Basislackierung (Reparatur) / Klarlackierung (Reparatur)

10

zur Delamination, was bei so hochwertigen Produkten wie Kraftfahrzeugen nicht akzeptabel ist. Diese wesentlichen Nachteile stehen der weiten Verbreitung der ansonsten so vorteilhaften Dual-Cure-Beschichtungsstoffe in der großtechnischen Lackierung entgegen.

15

Diese Probleme treten auch bei der Reparaturlackierung oder der Doppellackierung von Unidecklackierungen, die aus pigmentierten, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen hergestellt wurden, auf.

20

Dual-Cure-Beschichtungsstoffe und ihre Verwendung zur Herstellung hochwertiger farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen sind beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 42 15 070 A 1, DE 198 18 735 A 1, DE 199 08 018 A 1, DE 199 30 665 A 1, DE 199 30  
25 067 A 1, DE 199 30 664 A 1, DE 199 24 674 A 1, DE 199 20 799 A 1, 199 58 726 A 1 oder DE 199 61 926 A 1 bekannt oder werden in den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 100 27 268.1, DE 100 42 152.0, DE 100 47 989.8 oder DE 100 55 549.7 beschrieben.

30 Die Verwendung von freien und blockierten, Uretdiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel oder Co-

Vernetzungsmittel wird in diesen Patentanmeldungen neben zahlreichen anderen Alternativen erwähnt. Es werden indes die Uretldiongruppen enthaltenden blockierten Polyisocyanate weder hinsichtlich ihrer Deblockierungstemperatur noch hinsichtlich ihrer Menge, in denen sie  
5 eingesetzt werden sollen, näher spezifiziert. Daß die Uretldiongruppen enthaltenden blockierten Polyisocyanate einen Einfluß auf die Haftung zwischen einer Originallackierung und ihrer Reparatur- oder Doppellackierung haben könnte, läßt sich den Patentanmeldungen nicht entnehmen.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare (Dual-Cure-)Beschichtungsstoffe zu finden, die neue Beschichtungen mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften liefern. Insbesondere sollen die neuen Beschichtungen als  
15 einschichtige Beschichtung oder als oberste Beschichtung einer Mehrschichtlackierung eine großflächige Reparaturlackierung oder Doppellackierung gestatten, ohne daß haftungsfördernde Maßnahmen, wie die vorstehend erwähnten physikalischen, mechanischen und/oder chemischen Behandlungen der Oberfläche getroffen werden müssen.

20

Demgemäß wurden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

- (A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend  
25 aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch  
30 ungesättigten Monomeren;

und

- 5 (B) 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Polyisocyanats, das von Blockierungsmitteln frei ist und durch interne Uretdiongruppenbildung bis zu einer Rückspalttemperatur von mindestens 160°C blockiert ist.

10 Im folgenden werden die neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe“ bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

- 15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung des intern über Uretdionringe blockierten Polyisocyanats (B) gelöst werden konnte. Es wäre stattdessen eher zu erwarten gewesen, daß das
- 20 Polyisocyanat (B) wegen seiner hohen Deblockierungs- oder Rückspalttemperatur im Rahmen von Reparatur- und Doppellackierverfahren wirkungslos bleibt.

- Insbesondere überraschte, daß das Polyisocyanat (B), was die
- 25 Verbesserung der Benetzbarkeit der Originallackierungen und die Haftung zwischen Originallackierung und Reparaturlackierung oder Doppellackierung betraf, auch in vergleichsweise geringen Mengen außerordentlich wirksam war, so daß haftungsfördernde Behandlungen der Oberfläche der Originallackierungen, wie eine physikalische
- 30 Behandlung, beispielsweise eine Behandlung mit Ultraschall und/oder Wärme, eine mechanische Behandlung, beispielsweise durch Schleifen,

Polieren und/oder Schwabbeln, und/oder eine chemische Behandlung, beispielsweise durch Anätzung mit geeigneten Chemikalien, wie Säuren oder Basen, und/oder durch Beflammen, nicht mehr durchgeführt werden mußten.

5

Vollends überraschend war, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch als Dual-Cure-Klebstoffe und – Dichtungsmassen zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen verwendet werden konnten.

10

Der wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein, insbesondere ein, Polyisocyanat (B).

Das Polyisocyanat (B) enthält keine oder nur geringe Mengen der üblichen  
15 und bekannten Blockierungsmittel (vgl. das amerikanische Patent US 4,444,954 A oder die deutsche Patentanmeldung DE 199 24 674, Spalte 11, Zeile 54, bis Spalte 12, Zeile 43). Es ist aber bis zu einer Rückspalttemperatur von mindestens 160°C durch interne Uretdiongruppenbildung blockiert.

20

Das Polyisocyanat (B) kann aus üblichen und bekannten Diisocyanaten hergestellt werden. Die aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Grundstrukturen aufweisen. Es können aber auch mindestens zwei dieser Grundstrukturen in einem Diisocyanat vorliegen. Beispielsweise wird ein  
25 Diisocyanat als aliphatisch angesehen, wenn seine Isocyanatgruppen ausschließlich mit aliphatischen Gruppen direkt verbunden sind. Sind die Isocyanatgruppen sowohl mit aliphatischen als auch mit cycloaliphatischen Gruppen direkt verbunden, handelt es sich um einen aliphatisch-cycloaliphatisches Polyisocyanat (B).

30



Bevorzugt werden aliphatische, aliphatisch-cycloaliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate verwendet.

Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate sind 2,4- oder 2,6-  
 5 Tolylidendiisocyanat, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, Bis(4-isocyanato-phen-1yl)methan, 2,2- Bis(4-isocyanato-phen-1yl)propan oder  
 oder 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,4-Naphthylendiisocyanat.

Beispiele geeigneter aliphatischer, cycloaliphatischer und aliphatisch-  
 10 cycloaliphatischer Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Tri-  
 20 methylenendiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat, Pentamethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat (HDI), Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylenendiisocyanat, Methylpentylendiisocyanat (MPDI),  
 25 Nonantriisocyanat (NTI) oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-  
 30 Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder

1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A 1, DE 16 18 5 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI.

Vorzugsweise weist das Polyisocyanat (B) einen Gesamtisocyanatgehalt in Anlehnung an DIN EN ISO 11909 von mehr als 10, bevorzugt mehr als 15 12 und insbesondere mehr als 13 Gew.-%, auf. Vorzugsweise liegt die Obergrenze für den Gesamtisocyanatgehalt bei 20, vorzugsweise bei 18 Gew.-%.

Sein Isocyanatäquivalentgewicht ist vorzugsweise < 350, bevorzugt < 320 20 und besonders bevorzugt < 310 g/Eq. Insbesondere liegt das Isocyanatäquivalentgewicht zwischen 270 und 300 g/Eq..

Sein Gehalt an freien Isocyanatgruppen nach DIN EN ISO 11909 liegt vorzugsweise unter 1,0 Gew.-%.

25

Es wird in einer Menge von, bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, 0,2 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, bevorzugt 1,0 bis 5,0 und insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

30 Das Polyisocyanat kann den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen als solches zugesetzt werden. Es ist indes von Vorteil das Polyisocyanat

(B) in der Form einer organischen Lösung zuzusetzen. Der Gehalt an organischem Lösemittel kann breit variieren. Vorzugsweise wird der Lösemittelgehalt so eingestellt, daß der Festkörpergehalt des Polyisocyanats (B), bezogen auf die Lösung, bei 5 bis 80, bevorzugt, 6 bis 5 70, besonders bevorzugt 7 bis 60, ganz besonders bevorzugt 8 bis 60 und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% liegt.

Vorzugsweise werden organische Lösemittel eingesetzt, die unter den Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der Applikation der 10 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine unerwünschten Reaktionen mit den Polyisocyanaten eingehen.

Bevorzugt werden organische Lösemittel eingesetzt, die darüber hinaus die Dual-Cure-Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe 15 nicht inhibieren und/oder keine störenden Wechselwirkungen mit Bestandteilen der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingehen. Sie können dabei inert sein oder aber als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare Reaktivverdünner an den Vernetzungsreaktionen teilnehmen.

20 Der Fachmann kann geeignete Lösemittel leicht anhand ihres bekannten Lösevermögens und ihrer Reaktivität auswählen. Beispiele geeigneter Lösemittel sind aus D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, 25 Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, bekannt.

Polyisocyanate (B) sind handelsübliche Verbindungen und werden beispielsweise unter der Marke Vestagon ® BF 1540 von der Firma 30 Degussa Hüls vertrieben.

Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein Bindemittel (A)

Bindemittel (A) werden aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigte und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen, ausgewählt. Zu diesen Begriffen wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, »Bindemittel«, verwiesen.

15

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester.

25

Von diesen Bindemitteln (A) weisen die (Meth)Acrylatcopolymerisate und die Polyester, insbesondere die (Meth)Acrylatcopolymerisate, besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

30

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff enthält demnach bevorzugt mindestens ein, insbesondere ein, (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) als Bindemittel. In manchen Fällen kann es aber vorteilhaft sein, mindestens zwei, insbesondere zwei, 5 (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) zu verwenden, die im Rahmen der nachstehend angegebenen bevorzugten Bereiche für OH-Zahl, Glasübergangstemperatur und zahlen- und massenmittleres Molekulargewicht ein unterschiedliches Eigenschaftsprofil aufweisen.

10 Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) weist vorzugsweise

- eine OH-Zahl von 100 bis 220, bevorzugt 130 bis 200, besonders bevorzugt 140 bis 190 und insbesondere 145 bis 180 mg KOH/g,
- 15 - eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60, insbesondere -20 bis +40°C,
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 Dalton, insbesondere 1.500 bis 5.000 Dalton, und
- 20 - ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 40.000 Dalton, insbesondere 3.000 bis 20.000 Dalton, auf.

Vorzugsweise enthält das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) eine seiner OH- 25 Zahl entsprechende Menge an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert, wovon

- (a1) 20 bis 90, vorzugsweise 22 bis 85, bevorzugt 25 bis 80 und insbesondere 28 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die 30 hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe,

bestehend aus 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylaten, und

- (a2) 20 bis 80, vorzugsweise 15 bis 78, bevorzugt 20 bis 75 und  
5 insbesondere 25 bis 72 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus sonstigen hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren,  
10 ausgewählt werden.

Beispiele geeigneter 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) sind 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, wovon 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat  
15 besonders vorteilhaft ist und bevorzugt verwendet wird.

Beispiele geeigneter sonstiger hydroxylgruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a2) sind Hydroxyalkylester von olefinisch ungesättigten Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren und sauren  
20 Phosphor- und Schwefelsäureestern, insbesondere Carbonsäuren, wie Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure und Crotonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure. Sie leiten sich von einem Alkylenglykol ab, der mit der Säure verestert ist, oder sie sind durch die Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid  
25 oder Propylenoxid erhältlich. Bevorzugt werden die Hydroxyalkylester, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, verwendet, insbesondere, 2-Hydroxyethyl- oder 3-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan- oder Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat oder -monomethacrylat;  
30 oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte

Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole, wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet. Diese höherfunktionellen Monomeren (a2) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden

5 Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogeleilchen vorliegen.

10 Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a2) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise

15 nicht als alleinige Monomere (a2), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), eingesetzt.

Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus den vorstehend aufgeführten olefinisch undgesättigten Säuren, insbesondere Acrylsäure

20 und/oder Methacrylsäure, mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül, insbesondere eine Versatic®-Säure, oder anstelle der Umsetzungsprodukte eine äquivalenten Menge an den vorstehend aufgeführten olefinisch undgesättigten Säuren, insbesondere

25 Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,

30 »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

Nicht zuletzt sind Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere als Monomere (a2) geeignet, die durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder  
5 -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppenthaltiger Monomere (a1) und (a2) herstellbar sind.

Außer den Hydroxylgruppen können die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren (Meth)acrylatcopolymerisate (A) im  
10 statistischen Mittel

(i) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppe(n), die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen  
15 eingehen können, und/oder

(ii) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppe(n) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung  
20

im Molekül enthalten.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (i) sind in der folgenden Übersicht  
25 zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring  
30 verknüpft.

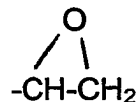


**Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (i)**

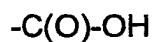
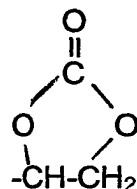
	<u>Bindemittel</u>	<u>und</u>	<u>Vernetzungsmittel</u>
5		oder	
	<u>Vernetzungsmittel</u>	<u>und</u>	<u>Bindemittel</u>
	-SH		-C(O)-OH
10	-NH <sub>2</sub>		-C(O)-O-C(O)-
	-O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>		-NCO
	-O-(CO)-NH <sub>2</sub>		-NH-C(O)-OR
15	>NH		-CH <sub>2</sub> -OH
			-CH <sub>2</sub> -O-R
20			-NH-CH <sub>2</sub> -O-R
			-NH-CH <sub>2</sub> -OH
			-N(-CH <sub>2</sub> -O-R) <sub>2</sub>
25			-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) <sub>2</sub>
			-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
30			-NH-C(O)-NR'R''



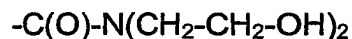
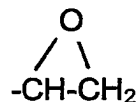
5



10



15



- 20 Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (i) richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung der Bindemittel (A) sowie bei der Herstellung, der Lagerung, der Applikation und dem Härtingsprozeß keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder die Härtung mit
- 25 aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

- Vorzugsweise werden die komplementären reaktiven funktionellen
- 30 Gruppen (i) zum einen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl, Thiol-, Amino-, N-Methylolamino-, N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, und zum anderen aus der Gruppe

bestehend aus Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten und unblockierten Isocyanat-, Urethan-, Alkoxycarbonylamino- Methylol-, Methylol ether-, Carbonat-, Amino- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, ausgewählt.

5

Selbstvernetzende Bindemittel (A) enthalten insbesondere Methylol-, Methylol ether- und/oder N-Alkoxymethylaminogruppen (i).

Die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (i) können mit Hilfe  
10 der nachstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren (a3), die die betreffenden reaktiven funktionellen Gruppen (i) enthalten, oder durch polymeranaloge Reaktionen in die (Meth)Acrylatcopolymerisate eingeführt werden.

15 Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a3) sind

(a31) Monomere, welche mindestens eine Aminogruppe pro Molekül tragen, wie

20 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder

(a32) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

25

- Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;

30 - olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;

- Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder

5

- Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).

- (a33) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der
- 10 Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

Ein Beispiel zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen (i) über polymeranaloge Reaktionen ist die Umsetzung eines Teils der im

15 Bindemittel (A) vorhandenen Hydroxylgruppen mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und die polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen zu Carbamatgruppen enthaltenden Bindemitteln (A). Weitere Beispiele

20 geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US 4,758,632 A 1, US 4,301,257 A 1 oder US 2,979,514 A 1 bekannt. Außerdem ist es möglich, Carboxylgruppen durch die polymeranaloge Reaktion eines Teils der Hydroxylgruppen mit Carbonsäureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid, einzuführen.

25

Darüber hinaus können die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) noch mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (a4) enthalten, das im wesentlichen oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen ist, wie:

30 Monomere (a41):

Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und  
5 Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit  
10 einem Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (31) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A 1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in  
15 untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat;  
20 oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a41) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen  
25 vorliegen.

#### Monomere (a42):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können  
30 erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen,

stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester dieser Art werden unter der Marke VeoVa® vertrieben (vgl. auch Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

#### Monomere (a43):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:

20



worin die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele

geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioreste. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (b33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

#### Monomere (a44):

Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

Monomere (a45):

Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Monomere (a46):

- 5 Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendi­halogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether  
10 und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

Monomere (a47):

- 15 Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

Monomere (a48):

- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$   
20 von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis  
25 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile  
30 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.



Die Monomeren (a1) und (a2) sowie (a3) und/oder (a4) werden so ausgewählt, daß die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren. Außerdem werden die Monomeren (a3), die reaktive funktionelle Gruppen (i) enthalten, nach Art und Menge so ausgewählt, daß sie die Vernetzungsreaktionen der Hydroxylgruppen mit den nachstehend beschriebenen Verbindungen (C) nicht inhibieren oder völlig verhindern.

Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Poly(meth)acrylaten näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$n = x$$

$$1/T_g = \sum_{n=1} W_n / T_{g_n}; \quad \sum_n W_n = 1$$

$T_g$  = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats;  
 $W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;  
 $T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und  
 $x$  = Anzahl der verschiedenen Monomeren.

Die Herstellung der bevorzugt zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren,

Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 200°C.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den  
5 Patentanmeldungen DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 A 1, DE 28 48  
906 A 1, DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE  
196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO  
98/02466 beschrieben. Die Copolymerisation kann indes auch in Polyolen  
(thermisch härtbare Reaktivverdünner) als Reaktionsmedium durch  
10 geführt werden, wie dies beispielsweise in der deutschen  
Patentanmeldung DE 198 50 243 A 1 beschrieben wird.

Beispiele geeigneter radikalischer Initiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-  
tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie  
15 Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-  
Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-  
hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-,  
Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise  
Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie  
20 Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden  
Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der  
vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen  
25 Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile  
6, beschrieben.

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem  
Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch,  
30 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des  
Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders

bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-% beträgt.

Des weiteren können Thiocarbonylthio-Verbindungen oder Mercaptane  
5 wie Dodecylmercaptan als Kettenübertragungsmittel oder Molekulargewichtsregler verwendet werden.

Vorzugsweise werden die (Meth)Acrylacopolymerisate (A) nach Art und Menge so ausgewählt, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe  
10 nach ihrer Aushärtung einen Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,5}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei der Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien  
Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen werden (vgl.  
15 hierzu das deutsche Patent DE 197 09 467 C 2).

Die reaktiven funktionellen Gruppen (ii) mit mindestens einer mit  
aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung können in den  
(Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) enthalten sein. Sind in den  
20 erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffen keine weiteren mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile enthalten, weisen die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) obligatorisch diese Gruppen (ii) auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer  
25 Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-  
30 Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor -oder

Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als  
5 „Doppelbindungen“ bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe (ii) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen  
10 konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe (ii) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

15

Das Dual-Cure-Bindemittel (A) enthält im statistischen Mittel mindestens eine der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen (ii). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels in dieser Hinsicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf  
20 oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist.

Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe (ii) pro Molekül angewandt, sind die Gruppen (ii)  
25 strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen (ii) verwendet  
30 werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

- Beispiele geeigneter Gruppen (ii) sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen;
- 5 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.
- 10 Vorzugsweise sind die Gruppen (ii) über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen
- 15 Glycidylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-
- 20 Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von Isocyanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren.

- Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den
- 25 Bindemitteln (A) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität der Bindemittel (A) einerseits und der ggf. vorhandenen, nachstehend beschriebenen Verbindungen (C) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, bei 20 bis 99,8, bevorzugt 25 bis
- 30 95, besonders bevorzugt 30 bis 90, ganz besonders bevorzugt 35 bis 85 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen und von den  
5 (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Verbindungen (C), die im statistischen Mittel

(i) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen, die mit  
10 komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können, und/oder

(ii) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens  
15 einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung

im Molekül aufweisen.

20 Enthält das vorstehend beschriebene (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) keine der vorstehend beschriebenen, selbstvernetzenden reaktiven funktionellen Gruppen (i), enthält der erfindungsgemäß zu verwendende Dual-Cure-Beschichtungsstoff obligatorisch mindestens eine, insbesondere eine, niedermolekulare, oligomere und/oder polymere,  
25 insbesondere eine niedermolekulare, von den Polyisocyanaten (B) verschiedene Verbindung (C) oder oligomere, von den Bindemitteln (A) verschiedene Verbindung (C) mit reaktiven funktionellen Gruppen (i), die mit Hydroxylgruppen thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Geeignete Verbindungen (C) dieser Art sind übliche und  
30 bekannte Vernetzungsmittel, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 7, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile

46, i.V.m. Seite 3, Zeile 43, bis Seite 5, Zeile 31, bekannt sind. Vorzugsweise werden blockierte, partiell blockierte oder unblockierte Polyisocyanate angewandt.

- 5 Enthält das vorstehend beschriebene (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) keine der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (ii) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung, enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff obligatorisch mindestens eine niedermolekulare, oligomere und/oder polymere
- 10 Verbindung (C) mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier und insbesondere mindestens fünf reaktiven funktionellen Gruppen (ii).

- Beispiele geeigneter niedermolekularer, oligomerer und/oder polymerer
- 15 Verbindung (C) mit mindestens einer Gruppe (ii) werden im Detail in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner« Seiten 491 und 492, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 6, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 65, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1,
- 20 Seite 11, Zeilen 31 bis 33, in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 35, oder dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 36, bis Seite 5, Zeile 56, beschrieben. Vorzugsweise werden Pentaerythritetraacrylat und/oder aliphatische Urethanacrylate mit sechs Acrylatgruppen im Molekül eingesetzt.

25

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können an Stelle der vorstehend beschriebenen Verbindungen (C) oder anstelle von diesen mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Verbindung(en) (C) mit mindestens einer,
- 30 insbesondere mindestens zwei, Gruppe(n) (i) und mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, Gruppe(n) (ii) enthalten. Beispiele

- geeigneter Verbindungen (C) dieser Art werden im Detail in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1, Seite 3, Zeilen 17 bis 54, und Seite 4, Zeilen 41 bis 54, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 3, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 33, beschrieben.
- 5 Vorzugsweise werden Dipentaerythritpentaacrylat oder Isocyanatoacrylate, die aus Polyisocyanaten und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a1) und/oder (a2) herstellbar sind, verwendet.
- 10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten vorzugsweise mindestens einen Photoinitiator, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere drei Photoinitiatoren (D) in einer Menge von 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 4,8, bevorzugt 0,4 bis 4,6, besonders bevorzugt 0,5 bis 4,5 und insbesondere 0,5 bis 4,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den
- 15 Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (D) werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

20

- Photoinitiatoren (D) sind handelsübliche Verbindungen und werden beispielsweise von der Firma BASF Aktiengesellschaft unter der Marke LUCIRIN®, von der Firma Ciba Specialty Chemicals unter der Marke IRGACURE® oder von der Firma Rahn unter der Marke LUCIRIN®
- 25 vertrieben.

- Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Zusatzstoff (E), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen
- 30 Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden



- ("lange") organischen Lösemitteln; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufsmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln;
- 5 Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, enthalten.

- Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (E) werden im Detail in dem Lehrbuch
- 10 »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 14, Seite 26, bis
- 15 Spalte 15, Zeile 46, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 9, Zeile 31, bis Seite 8, Zeile 30, im Detail beschrieben. Ergänzend wird noch auf die deutschen Patentanmeldungen DE 199 04 317 A 1 und DE 198 55 125 A 1 verwiesen.
- 20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, die die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie ggf. (C), (D) und/oder (E) enthalten, werden insbesondere als erfindungsgemäße Klarlacke für die Herstellung von Klarlackierungen verwendet.
- 25 Die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten darüber hinaus noch mindestens ein Pigment (F), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und deckenden, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magentisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, Füllstoffen
- 30 und Nanopartikeln.

Die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden insbesondere als erfindungsgemäße Füller, Basislacke und Unidecklacke zur Herstellung von erfindungsgemäßen Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen und  
5 Unidecklackierungen eingesetzt.

Werden ausschließlich nicht deckende, transparente Pigmente (F), insbesondere Nanopartikel (F), verwendet, können die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch als Klarlacke verwendet  
10 werden.

Methodisch weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen  
15 Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer vorzugsweise unter Ausschluß von aktinischer Strahlung.

20 Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Beschichtungsstoffe, wäßrige Beschichtungsstoffe, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Beschichtungsstoffe (100%-Systeme), im  
25 wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Beschichtungsstoffe (Pulverlacke) oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulverlacksuspensionen (Pulverslurries) sein. Außerdem können sie Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel (A) und die Vernetzungsmittel (C) nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder  
30 Mehrkomponentensysteme, in denen die Bindemittel (A) und die

Vernetzungsmittel (C) bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein.

Methodisch weist die Applikation der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für den jeweiligen Beschichtungsstoff geeigneten Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen, es sei denn es handelt sich um Pulverlacke.

Auch die Applikation der Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

Bei der Applikation empfiehlt es sich unter Ausschluß von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zu vermeiden.

Die Härtung der im erfindungsgemäßen Verfahren angewandten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe erfolgt im allgemeinen nach einer gewissen

- Ruhezeit oder Ablüftzeit. Sie kann eine Dauer von 5 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie
- 5 gegebenenfalls vorhandenem Lösemittel und/oder Wasser. Die Ablüftung kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.
- 10 Diese Verfahrensmaßnahme kann bei Naß-in-naß-Verfahren auch zur Trocknung der applizierten Lackschichten, insbesondere Elektrotauchlackschichten, Füllerschichten und/oder Basislackschichten, angewandt werden, die nicht oder nur partiell gehärtet werden sollen.
- 15 Die thermische Härtung erfolgt beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR). Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei
- 20 der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.
- Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung,
- 25 insbesondere UV-Strahlung, eine Dosis von 500 bis 4.000, bevorzugt 1.000 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm<sup>2</sup> angewandt.
- 30 Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt.

Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und  
5 kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-  
10 , Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden  
15 beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31, bis Spalte 11, Zeile 16, beschrieben.

20 Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß beispielsweise abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

25 Die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder nacheinander angewandt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden nacheinander angewandt, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft  
30 erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

Die Härtung mit aktinischer Strahlung wird vorzugsweise unter Inertgas durchgeführt, um die Bildung von Ozon zu vermeiden. Anstelle eines reinen Intertgases kann eine sauerstoffabgereicherte Atmosphäre  
5 verwendet werden

„Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, daß der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Vorzugsweise liegt der maximale Gehalt der sauerstoffabgereicherten  
10 Atmosphäre bei 18, bevorzugt 16, besonders bevorzugt 14, ganz besonders bevorzugt 10 und insbesondere 6,0 Vol.-%. Vorzugsweise liegt der minimale Gehalt an Sauerstoff bei 0,1, bevorzugt 0,5, besonders bevorzugt 1,0, ganz besonders bevorzugt 1,5 und insbesondere 2,0 Vol.-%.

15

Die sauerstoffabgereicherte Atmosphäre kann in unterschiedlicher Weise bereitgestellt werden. Beispielsweise kann ein entsprechendes Gasgemisch hergestellt und in Druckflaschen zur Verfügung gestellt werden. Vorzugsweise wird die Abreicherung erzielt, indem man  
20 mindestens ein Inertgas in den jeweils erforderlichen Mengen in das über der Oberfläche der zu härtenden Dual-Cure-Schichten befindliche Luftpolster einbringt. Der Sauerstoffgehalt der über der betreffenden Oberfläche befindlichen Atmosphäre kann mit Hilfe üblicher und bekannter Methoden und Vorrichtungen zur Bestimmung von elementarem  
25 Sauerstoff kontinuierlich gemessen und ggf. automatisch auf den erwünschten Wert eingestellt werden.

Unter Inertgas wird ein Gas verstanden, das unter den angewandten Härtungsbedingungen durch die aktinische Strahlung nicht zersetzt wird,  
30 die Härtung nicht inhibiert und/oder nicht mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff reagiert. Vorzugsweise werden Stickstoff,

Kohlendioxid, Helium, Neon oder Argon, insbesondere Stickstoff und/oder Kohlendioxid, verwendet.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtung der Applikation  
5 und Härtung können auch bei nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, wie Elektrotauchlacke, Füller oder Basislacke, eingesetzt werden, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen zur Herstellung von mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden  
10 Mehrschichtlackierungen angewandt werden.

Beispiele geeigneter Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A 2, Chemical Abstracts  
15 Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften und -anmeldungen US 4,375,498 A 1, US 4,537,926 A 1, US 4,761,212 A 1, EP 0 529 335 A 1, DE 41 25 459 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 074 634 A 1, EP 0 505 445 A 1, DE 42 35 778 A 1, EP 0 646 420 A 1, EP 0 639 660 A 1, EP 0 817 648 A 1, DE 195 12 017 C 1, EP 0 192 113 A 2, DE 41 26 476 A 1 oder WO  
20 98/07794 beschrieben.

Geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, sind aus den Patentschriften und -anmeldungen US 4,537,926 A  
25 1, EP 0 529 335 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 639 660 A 1, DE 44 38 504 A 1, DE 43 37 961 A 1, WO 89/10387, US 4,450,200 A 1, US 4,614,683 A 1 oder WO 490/26827 bekannt.

Geeignete Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, sind aus den  
30 Patentanmeldungen EP 0 089 497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 260 447 A 1, EP 0 297 576 A 1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A 1, EP 0 228 003 A 1,

EP 0 397 806 A 1, EP 0 574 417 A 1, EP 0 531 510 A 1, EP 0 581 211 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 593 454 A 1, DE-A-43 28 092 A 1, EP 0 299 148 A 1, EP 0 394 737 A 1, EP 0 590 484 A 1, EP 0 234 362 A 1, EP 0 234 361 A 1, EP 0 543 817 A 1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 649 865 A 1, EP 0 536 712 A 1, EP 0 596 460 A 1, EP 0 596 461 A 1, EP 0 584 818 A 1, EP 0 669 356 A 1, EP 0 634 431 A 1, EP 0 678 536 A 1, EP 0 354 261 A 1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt.

10

Die erhaltenen erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Überbrennstabilität, Licht-, Chemikalien-, Wasser-, Schweißwasser-, Witterungs-, Vergilbungs- und Etch-Beständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Sie weisen einen sehr gutes Reflow-Verhalten und eine hervorragende Kratzfestigkeit bei einer hohen Härte auf.

20

Vorzugsweise liegen die Schichtdicken der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Beschichtungen in den üblicherweise angewandten Bereichen:

25 Elektrotauchlackierung:

Vorzugsweise 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 µm;

Füllerlackierung:

30 Vorzugsweise 20 bis 150, bevorzugt 25 bis 100 und insbesondere 30 bis 80 µm;



Basislackierung:

Vorzugsweise 5 bis 30, bevorzugt 7,5 bis 25 und insbesondere 10 bis 20  $\mu\text{m}$ ;

5

Unidecklackierung:

Vorzugsweise 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 15 bis 40  $\mu\text{m}$ ;

10 Klarlackierung:

Vorzugsweise 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80 und insbesondere 20 bis 70  $\mu\text{m}$ ;

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist, daß  
15 sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler  
Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch  
ohne optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der  
Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen liefern, deren  
anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen  
20 außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die  
in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen auch nicht mehr leicht  
durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt, was  
beispielsweise in der Linie beim Einbau weiterer Bestandteile von  
Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien eintreten kann.

25

Vor allem aber zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen  
durch eine hervorragende Benetzbarkeit aus, die es ermöglicht,  
großflächige Reparaturlackierungen und Doppellackierungen problemlos  
aufzutragen, ohne daß zuvor die vorstehend beschriebenen  
30 physikalischen, mechanischen und/oder chemischen Behandlungen  
durchgeführt werden müßten. Dabei können erfindungsgemäße Klarlacke

auf erfindungsgemäße Klarlackierungen oder nicht erfindungsgemäße oder erfindungsgemäße Basislackierungen und erfindungsgemäße Klarlackierungen auf die erfindungsgemäße Klarlackierung aufgetragen werden. In gleicher Weise können erfindungsgemäße  
5 Unidecklackierungen mit erfindungsgemäßen Unidecklackierungen beschichtet werden. Falls notwendig, können auch die Füller in die Reparaturlackierung oder Doppellackierung einbezogen werden. Weitere Kombinationsmöglichkeiten liegen für den Fachmann auf der Hand und müssen nicht expressis verbis aufgezählt werden.

10

Die für die Reparaturlackierung oder Doppellackierung verwendeten erfindungsgemäßen oder nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe müssen nicht notwendigerweise stofflich gleich oder im wesentlichen gleich mit denen der Erstlackierung sein. Wichtig ist, daß sie und die  
15 hieraus hergestellten Beschichtungen dasselbe anwendungstechnische Eigenschaftsprofil haben, so daß sich beispielsweise keine Farbtonabweichungen zwischen Reparaturlackierung oder Doppellackierung einerseits und Erstlackierung andererseits ergeben. Vorzugsweise sind die betreffenden Beschichtungsstoffe stofflich gleich  
20 oder im wesentlichen gleich.

Nach der Dual-Cure-Härtung resultieren Reparaturlackierungen und Doppellackierungen die außerordentlich fest auf den Erstlackierungen haften und auch nach der Schwitzwasserbelastung nicht delaminieren und  
25 dabei dieselben vorteilhaften Eigenschaften wie die Erstlackierungen haben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können aber auch als Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung erfindungsgemäßer  
30 Klebschichten und Dichtungen verwendet werden und dienen dem Beschichten, Verkleben und/oder Abdichten von grundierten oder

ungründierten Substraten aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Textil, Leder, Natur- und Kunststein, Beton, Zement oder Verbunden dieser Materialien.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder
- 5 Dichtungsmassen können daher für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung von
- 10 Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware mit großem Erfolg verwendet werden.

Die Substrate können grundiert sein.

- 15 Im Falle von Kunststoffen können übliche und bekannte Primerschichten oder Haftschichten als Grundierungen angewandt werden oder die Kunststoffoberflächen können durch Beflammen oder Ätzen mit reaktiven Verbindungen wie Fluor haftfest ausgerüstet sein.
- 20 Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate, insbesondere Metallen, können Primer als Grundierungen verwendet werden, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, „Primer“, Seite 473, „Wash Primer“, Seite 618, oder „Fertigungsbeschichtung“, Seite 230, beschrieben werden.
- 25 Bei elektrisch leitfähigen Substraten auf der Basis von Aluminium wird als Grundierung vorzugsweise eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht verwendet.
- 30 Wegen der hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sind

die Substrate, die hiermit beschichtet, verklebt und/oder abgedichtet sind, von besonders langer Gebrauchsdauer und daher für die Anwender wirtschaftlich, ökologisch und technisch besonders wertvoll.

## 5 Beispiele und Vergleichsversuche

### Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines thermisch härtbaren Bindemittels

10

In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe  
15 mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier  
20 Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in die Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des  
25 Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während weiterer zwei Stunden auf 140 °C unter Rühren erhitzt und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymerisats (A) wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Lösung wies einen  
30 Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (eine Stunde/130 °C) und eine Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper auf.

## Beispiele 1 und 2 Vergleichsversuch V1

Die Herstellung erfindungsgemäßer Dual-Cure-Klarlacke (Beispiele 1 und 2) und eines nicht erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacks (Vergleichsversuch V1)

Die Dual-Cure-Klarlacke 1, 2 und V1 wurden durch das Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt.

**Tabelle: Die stofflichen Zusammensetzungen der Dual-Cure-Klarlacke 1, 2 und V1**

Bestandteil	Gewichtsteile		
	1	V1	2
<hr/>			
<u>Stammlack:</u>			
Bindemittel des Herstellbeispiels 1	35,9	35,9	35,9
Dipentaerythritpentaacrylat	20	20	20
UV-Absorber (substituiertes Hydroxyphenyltriazin)	1,0	1,0	1,0
HALS (N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)	1,0	1,0	1,0
Butylacetat	17,7	27,8	17,6

	Solventnaphtha ®	8,0	10,8	8,0
5	Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	2,0	2,0	2,0
	Genocure ® MBF (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Rahn)	1,0	1,0	1,0
10	Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG)	0,5	0,5	0,5
	<b>Vestagon® BF 1540 <sup>a)</sup></b>	<b>13</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
15	<b>Vestagon® EP-BF 1320 <sup>b)</sup></b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>13</b>
	<b>Summe:</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Vernetzungsmittelkomponente (C):

20

<b>Summe:</b>	<b>38,28</b>	<b>38,28</b>	<b>38,28</b>
---------------	--------------	--------------	--------------

Vernetzungsmittel (C1):

Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VPLS 2337 der

25	Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylen-diisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%)	27,84	27,84	27,84
----	--	-------	-------	-------

Vernetzungsmittel (C2):

Isocyanatoacrylat auf der Basis des Trimeren

30	von Isophorondiisocyanat (70,5 %ig in Butylacetat; Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an			
----	--	--	--	--

Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%; hergestellt analog Beispiel 1 der EP 0 928 800 A 1)	6,96	6,96	6,96
Verdüner	3,48	3,48	3,48

5

- a) Blockierungsmittelfreies Polyisocyanat, das durch interne Uretdiongruppenbildung bis zu einer Rückspaltemperatur von 160°C blockiert ist, einen Gesamtisocyanatgehalt von 14,7 – 16,5 Gew.-%, einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen von < 1,0 Gew.-% und ein Isocyanatäquivalentgewicht von 275 g/Eq aufweist, Hersteller: Degussa Hüls;
- b) Blockierungsmittelfreies Polyisocyanat, das durch interne Uretdiongruppenbildung bis zu einer Rückspaltemperatur von 160°C blockiert ist, einen Gesamtisocyanatgehalt von 13,5 - 14,5 Gew.-%, einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen von < 0,3 Gew.-% und ein Isocyanatäquivalentgewicht von 300 g/Eq aufweist, Hersteller: Degussa Hüls;

10

15

20

### Beispiele 3 und 4 und Vergleichsversuch V 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (Beispiel 2) und nicht erfindungsgemäßer Mehrschichtlackierungen (Vergleichsversuche V3 und V4)

25

Für das Beispiel 3 wurde der Klarlack des Beispiels 1 verwendet.

Für das Beispiel 4 wurde der Klarlack des Beispiels 2 verwendet.

30

Für den Vergleichsversuch V 2 wurde der Klarlack des Vergleichsversuchs V1 verwendet.

Zur Herstellung der Mehrschichtlackierungen 3, 4 und V2 wurden  
5   Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschiedenen und  
während 20 Minuten bei 170 °C eingebrannten Elektrotauchlackierung  
einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend  
wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-  
Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für  
10   Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierende  
Füllerschicht wurde während 30 Minuten bei 90 °C eingebrannt, so daß  
eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein  
handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit  
einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm appliziert, wonach die resultierenden  
15   Wasserbasislackschichten während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet  
wurden. Anschließend wurden die Klarlacke mit einer Schichtdicke von 40  
bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch  
appliziert. Die Härtung der Wasserbasislackschichten und der  
Klarlackschichten erfolgte während 5 Minuten bei Raumtemperatur,  
20   während 10 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht  
einer Dosis von 1.500 mJ/cm<sup>2</sup>, und abschließend während 20 Minuten bei  
140 °C.

Die Mehrschichtlackierungen 3, 4 und V2 wiesen, was Glanz, Härte und  
25   Kratzfestigkeit betraf, ein sehr gutes Eigenschaftsprofil auf.

Sie waren sehr brillant und wiesen einen Glanz (20 °) nach DIN 67530  
von 90 auf. Die Mikroeindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN,  
Fisherscope 100V mit Diamantenpyramide nach Vickers) lag bei 137 bis  
30   139.



Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Der Glanzverlust lag bei 10 Einheiten (20°).

5

Außerdem wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Bürstentests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 17 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Der Glanzverlust lag bei 4 Einheiten (20°).

10

Bei dem in der Fachwelt bekannten MB-Gradientenofentest zeigten sich erste Beschädigungen der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 53 °C und durch Baumharz erst ab 55 °Celsius. Auch die Etch-Beständigkeit war

15 hervorragend.

Die Mehrschichtlackierungen 3, 4 und V2 wiesen einen sehr guten Verlauf und eine von Störungen freie Oberfläche ohne Kocher auf.

20 Die Zwischenschichthaftung war sehr gut (Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409: GT0-1).

Signifikante Unterschiede ergaben sich aber bei der Haftung zwischen den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen 3 und 4 und ihren  
25 Doppellackierungen einerseits und den nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung V2 und ihren Doppellackierung andererseits bei dem Aufbau

30 - Basislackierung (Original) / Klarlackierung (Original) /  
Basislackierung (Reparatur) / Klarlackierung (Reparatur) (= Doppellackierung),

wenn die Klarlackierungen der Originallackierungen vor der Applikation der Doppellackierungen nicht angeschliffen worden waren.

- 5 Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 nach siebentägiger Alterung der doppellackierten Prüfbleche. Die Haftung gemäß der Gitterschnittprüfung wurde wie folgt benotet:
- 10 GT0-1 = i.O., keine oder nur sehr geringe Enthftung (kleine Splitter an den Schnitträndern);
- GT2 = gerade noch i.O., geringfügige Enthftung, ca. 15 % der Teilstücke;
- GT3-4 = n.i.O., größere Enthftungsflächen, ca. 35 bis 65% der Teilstücke;
- 15 GT5 = vollständige Enthftung.

**Tabelle 2: Gitterschnittprüfung an Prüfblechen der Beispiele 3 und 4 und des Vergleichsversuchs V2**

20	<b>Aufbau</b>	<b>Beispiele:</b>	<b>Vergleichsversuch:</b>	<b>V2</b>
		<b>3</b>	<b>4</b>	
25	Doppellackierung	GT0-1	GT0-1	GT4-5

## Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe und ihre Verwendung

### Patentansprüche

5

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, enthaltend

10

(A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, thermisch und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren;

15

und

20

(B) 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Polyisocyanats, das von Blockierungsmitteln frei ist, durch interne Uretdiongruppenbildung bis zu einer Rückspaltemperatur von mindestens 160°C blockiert ist.

25

2. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtisocyanatgehalt von (B) > 10 Gew.-% ist.

3. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanatäquivalentgewicht von (B) < 350 g/Eq. liegt.

30

4. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt von (B) an freien Isocyanatgruppen nach DIN EN ISO 11909 unter 1,0 Gew.-% liegt.
- 5 5. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sein Gehalt an Polyisocyanat (B), bezogen auf seinen Festkörper, bei 1,5 bis 3 Gew.-% liegt.
- 10 6. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylatcopolymerisaten, die eine OH-Zahl von 100 bis 220 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 Dalton und ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 15 40.000 Dalton aufweisen und die eine der OH-Zahl entsprechende Menge an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthalten, wovon
- 20 (a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, und
- 25 (a2) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus sonstigen hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren,
- 30 ausgewählt werden.

7. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) aus der Gruppe, bestehend aus 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, ausgewählt werden.
8. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß 2-Methyl-1,3-diol-mono(meth)acrylat (a1) verwendet wird.
9. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (a2) aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyalkylestern von olefinisch ungesättigten Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren und sauren Phosphor- und Schwefelsäureestern, Allylalkohol, ethoxyliertem und propoxyliertem Allylalkohol und Umsetzungsprodukten von olefinisch ungesättigten Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren und sauren Phosphor- und Schwefelsäureestern mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül, ausgewählt werden.
10. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) im statistischen Mittel
- (i) mindestens eine von der Hydroxylgruppe verschiedene reaktive funktionelle Gruppe im Molekül, die mit sich selbst oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen, und/oder

- (ii) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist,
- 5 im Molekül aufweisen.
11. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- 10 niedermolekularen, von den Polyisocyanaten (B) verschiedenen Verbindungen und oligomeren und polymeren, von den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) verschiedenen Verbindungen (C), die im statistischen Mittel
- 15 (i) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können, und/oder
- (ii) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens
- 20 einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung
- im Molekül aufweisen, enthalten.
12. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -
- 30 Doppelbindungen, ausgewählt werden.

13. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen („Doppelbindungen“) sind.
- 5 14. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven funktionellen Gruppen (ii), aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; 10 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, ausgewählt werden.
- 15 15. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Acrylatgruppen (ii) verwendet werden.
16. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die komplementären reaktiven funktionellen 20 Gruppen (i) zum einen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol-, Amino-, N-Methylolamino-, N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, und zum anderen aus der Gruppe bestehend aus Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten und unblockierten Isocyanat-, Urethan-, 25 Alkoxy-carbonylamino- Methylol-, Methylolether-, Carbonat-, Amino- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, ausgewählt werden.
17. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, mindestens eines 30 Photoinitiators (D) enthalten.

18. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe mindestens einen Zusatzstoff (E), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtbaren, von den Bindemitteln (A) verschiedenen Bindemitteln; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, enthalten.
19. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe mindestens ein Pigment (F), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und deckenden, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magentisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln, enthalten.
20. Verwendung der Beschichtungsstoffe als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.
21. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe der Herstellung ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebender Lackierungen,



die Klebstoffe der Herstellung von Klebschichten und die Dichtungsmassen der Herstellung von Dichtungen dienen.

22. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung von Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware verwendet werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: Application No  
PCT/EP 02/08985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/79 C09D175/04 C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 307 912 A (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES) 11 June 1997 (1997-06-11) claim 1; example K; table 4	1-3
A	US 5 854 301 A (DVORCHAK ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) column 1, line 64 -column 3, line 47; claim 1; example 5	1
A	DE 198 60 041 A (BASF) 29 June 2000 (2000-06-29) page 2, line 65 -page 4, line 54; claims 1-6; examples	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2002

Date of mailing of the international search report

26/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern

Application No

PCT/EP 02/08985

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2307912	A	11-06-1997	CA 2189836 A1	05-06-1997
			EP 0783008 A2	09-07-1997
			US 5719227 A	17-02-1998
			US 5843576 A	01-12-1998
US 5854301	A	29-12-1998	EP 0915115 A1	12-05-1999
			JP 11228666 A	24-08-1999
DE 19860041	A	29-06-2000	DE 19860041 A1	29-06-2000
			CN 1334833 T	06-02-2002
			WO 0039183 A1	06-07-2000
			EP 1144476 A1	17-10-2001
			JP 2002533542 T	08-10-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: les Aktenzeichen

PCT/EP 02/08985

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08G18/79 C09D175/04 C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 307 912 A (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES) 11. Juni 1997 (1997-06-11) Anspruch 1; Beispiel K; Tabelle 4	1-3
A	US 5 854 301 A (DVORCHAK ET AL) 29. Dezember 1998 (1998-12-29) Spalte 1, Zeile 64 -Spalte 3, Zeile 47; Anspruch 1; Beispiel 5	1
A	DE 198 60 041 A (BASF) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 2, Zeile 65 -Seite 4, Zeile 54; Ansprüche 1-6; Beispiele	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. : Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08985

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2307912	A	11-06-1997	CA 2189836 A1	05-06-1997
			EP 0783008 A2	09-07-1997
			US 5719227 A	17-02-1998
			US 5843576 A	01-12-1998
US 5854301	A	29-12-1998	EP 0915115 A1	12-05-1999
			JP 11228666 A	24-08-1999
DE 19860041	A	29-06-2000	DE 19860041 A1	29-06-2000
			CN 1334833 T	06-02-2002
			WO 0039183 A1	06-07-2000
			EP 1144476 A1	17-10-2001
			JP 2002533542 T	08-10-2002

This Page Blank (uspto)